

탄소나노튜브 절개공정을 활용한 전기화학촉매 소재

Electrochemical Catalysts via Unzipping of Carbon Nanotubes

도창현 · 로디안샤 알피 · 임준원 | Chang Hyun Do · Rodiansyah Alfi · Joonwon Lim

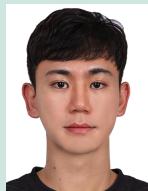
Department of Information Display, Kyung Hee University, Seoul 02447, Korea
E-mail: joonwon.lim@khu.ac.kr

1. 서론

리튬이온전지(lithium ion batteries, LIB)로 대표되는 이차전지 분야의 눈부신 발전으로 에너지 저장 기술 분야는 최근 전기차의 확대 및 에너지 저장 시스템(energy storage system, ESS) 상용화의 결실을 맺으며 꽃을 피우고 있다. 이차전지 기술은 휴대용 IT 기기의 전원공급을 하는 핵심기술로서 유비쿼터스 시대를 열어가는데 중추적인 역할을 하고 있으며, 지난 100여년간 이어오던 내연기관 기반 교통수단의 종말을 촉진하는 등 인류의 지속가능한 발전을 위한 핵심요소기술로 자리잡고 있다. 따라서, 보다 효율적인 에너지의 저장 및 사용을 위한 다양한 이차전지 기술 분야의 발전이 중요해지고 있다. 특히 이차전지 성능에 절대적인 영향을 미치는 이차전지 소재 분야 원천 기술에 대한 사회적/기술적 수요가 급증하고 있으며, 이에 따라 그 중요성이 점진적으로 증가하고 있다. 현재, 전 세계적으로 이차전지 소재용 광물 확보를 위한 각 국의 외교적, 기술적 경쟁과 각 기업의 신규 원천소재 관련 지적재산권 확보 경쟁이 치열하게 전개되고 있다.

나노소재는 x-, y-, z-축 중 한 방향의 크기가 나노미터 수준으로 작은 소재를 의미하며, 이는 구조적으로 전기화학적 에너지 변환 및 저장의 효율성 및 속도를 높이는데 매우 이상적인 소재다.¹ 전기화학 에너지 저장 소자는 전기에너지를 화학에너지로, 또는 그 역방향으로 에너지를 변환하는 충방전 과정을 반복하게 되는데, 이 때 에너지를 저장하는 활물질(active materials)과 전해질 간 표면화학반응이 우선적으로 일어난다. 기존의 벌크소재 대비 큰 비표면적을 갖는 나노구조 전극 소재는 표면화학반응을 위한 넓은 표면을 제공할 수 있으며, 이를 통해 에너지 저장 용량과 에너지 저장 속도의 향상을 도모할 수 있다.² 또한, 최근 고성능의 이차전지 전극 설계를 위한 차세대 도전재(conductive agents)로써 나노소재를 적용하는 연구가 매우 활발하다.^{3,4} 이차전지의 양극재와 음극재는 그 자체로는 전기전도성이 없기 때문에 전기적 연결을 위한 도전재의 도입이 필수적이다. 2차원 나노구조의 그래핀(graphene)과 1차원 나노구조의 탄소나노튜브(carbon nanotubes) 등의 탄소나노소재는 우수한 전기전도도를 기반으로 기존의 점형 도전재(carbon black, CB)와 구별되는 면형(2차원)

Author



도창현

2021 경희대학교 정보디스플레이학과 (학사)
2021-2022 LG디스플레이 IT사업부 사원
2022-현재 경희대학교 정보디스플레이학과 (석사과정)



로디안샤 알피

2016 Bandung대학교 화학과 (학사)
2021 경희대학교 정보디스플레이학과 (석사)
2022-현재 경희대학교 정보디스플레이학과 (박사과정)



임준원

2008 경희대학교 정보디스플레이학과 (학사)
2011 Ecole Polytechnique 응용물리학과 (석사)
2016 KAIST 신소재공학과 (박사)
2018 KAIST 신소재공학과 (Post-Doc.)
2019 LG화학 Battery연구소 책임연구원
2020 KIST 기능성 복합소재연구센터 선임연구원
2020-현재 경희대학교 정보디스플레이학과 조교수

또는 선형(1차원)으로 연결된 전기적 연결 통로를 전극 내에 구축할 수 있다. 이를 통해, 점형 도전재를 사용했을 경우 안정성 이슈로 인해 사용하지 못했던 실리콘 기반의 음극활물질의 사용이 가능해 졌으며, 따라서 에너지 밀도를 획기적으로 높이거나, 양극과 음극 내의 저항을 크게 낮춰 고속충방전이 가능한 전극 설계가 가능해지고 있다.⁵ 뿐만 아니라, 탄소나노소재는 차세대 이차전지의 한 형태인 금속-공기 전지 또는 또 다른 전기화학 에너지 소자인 연료전지의 전극 구성을 위한 촉매담지체로 활발히 연구되고 있다.^{6,7} 즉, 탄소나노소재는 본연의 우수한 전기전도성과 기계적 안정성, 넓은 비표면적으로 다양한 전기화학소자의 전극 구성 물질로서 전 세계적으로 광범위하게 연구되고 있다. 본 특집에서는 탄소나노튜브 절개반응(carbon nanotube unzipping reaction)을 소개하고, 이 공정법을 활용하여 합성된 탄소나노튜브와 그래핀 나노리본이 공존하는 나노하이브리드 소재와 전기화학적 응용에 대하여 다루고자 한다.

2. 본론

2.1 탄소나노튜브 절개공정(Unzipping of Carbon Nanotubes)

탄소나노튜브는 탄소의 sp^2 혼성결합으로 이루어진 벌집 구조의 그래핀이 튜브처럼 말려있는 1차원 구조의 나노 소재이다. 탄소나노튜브 절개공정이란 고종횡비가 큰 튜브 형태의 탄소나노튜브의 옆면을 종축방향으로 잘라내는 공정을 의미한다(그림 1). 마치 지퍼(zipper)로 옷을 닫고(zipping) 여는 것(unzipping)과 유사하게, 탄소나노튜브의 최외각벽을 잘라내어 열어서 탄소나노튜브의 내부가 외부환경에 노출 되게하는 공정이다. 탄소나노튜브 절개공정이 온전하게 진행된다면 탄소나노튜브는 종축방향으로 길게 잘라져 펼쳐 짐으로써, 최종적으로 고종횡비가 큰 그래핀 나노리본(graphene nanoribbons)의 형태가 된다.

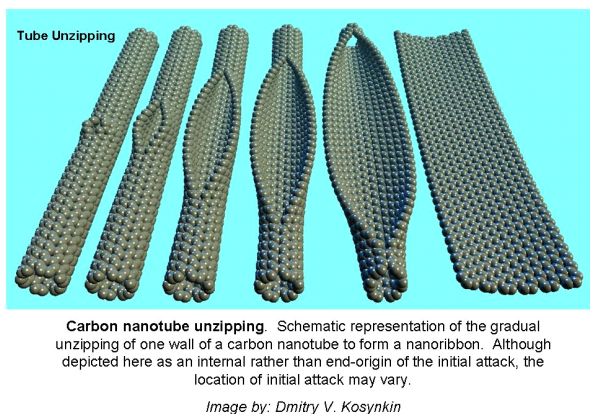


그림 1. 탄소나노튜브 절개공정 모식도.⁸

2.2 탄소나노튜브 절개공정의 개발 배경

탄소나노튜브 절개공정은 2009년 James M. Tour 그룹이 탄소나노튜브에 강한 산화제인 황산(sulfuric acid)과 과망간산 칼륨($KMnO_4$) 혼합물을 적용하여 그래핀 나노리본을 수득한 결과를 발표하며 최초로 보고되었다.⁸ 당시에는 10 nm 이하의 초미세 반도체 소자 구현을 위해서 실리콘을 그래핀으로 대체해야 한다는 의견이 학계에 팽배해 있었다. 실리콘의 전자기동도를 고려했을 때 초미세 패턴 소자를 제조할 경우 발열 문제가 야기되어 효율적인 소자 구현이 어려울 것으로 예상됐기 때문이다. 그래핀의 경우 이론적으로 실리콘 대비 100배 가량 우수한 전자기동도를 갖기 때문에 초미세 패턴 기반 반도체 소자 제작에는 적합했으나, 문제는 그래핀이 밴드갭이 없는 준금속(semi-metal) 소재라는 것이었다. 다행스럽게도, 그래핀을 너비가 나노미터 수준의 얇은 띠 형태로 그래핀 나노리본 형태로 만들면 양자제한효과(quantum confinement effect)로 인해 밴드갭이 생겨 반도체 물성을 가진다는 이론적, 실험적 연구가 잇따라 발표되었고, 이를 기반으로 그래핀 나노리본 합성 연구가 전세계적으로 매우 활발하게 진행되었다.⁹⁻¹¹ Tour 그룹 역시 반도체 소자의 채널로 활용할 그래핀 나노리본 합성법의 하나로 탄소나노튜브 절개법을 개발하였고, 전계효과소자(field-effect devices)를 제작하여 평가함으로써 탄소나노튜브 절개공정을 통해 만들어진 그래핀 나노리본의 효용성을 입증하였다.

2.3 탄소나노튜브 절개공정의 종류

그림 2는 대표적인 탄소나노튜브 절개공정을 나타낸다.¹² 리튬 이온을 탄소나노튜브 벽(wall) 사이에 삽입한 후 암모니아(NH_3)와 염산 과 반응시켜 벽과 벽 사이에서 급격한 가스발생을 통한 부피팽창을 유도해 탄소나노튜브를 터트려 절개하는 방법(그림 2a), 그래핀 산화물(graphene oxides) 합성에 널리 적용되는 허머스 방법(Hummers' method) 기반의 화학적

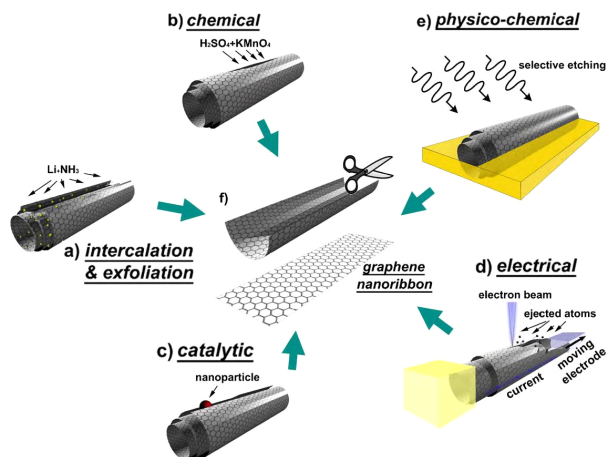


그림 2. 다양한 탄소나노튜브 절개법.¹²

합성법(그림 2b), 촉매금속을 탄소나노튜브 표면에 위치시키고 고온 열처리를 통해 금속이 이동하는 방향으로 탄소나노튜브 벽을 잘라내는 촉매합성법(그림 2c), 탄소나노튜브를 기판에 고정시키고 전자빔 또는 플라즈마에 노출시켜 식각하는 방법(그림 2d,e) 등 다양한 방법들이 보고된 바 있다.^{8,13-18} 이와 같이 다양한 원리의 탄소나노튜브 절개법이 보고되었지만, 탄소나노튜브 절개반응의 정밀한 제어의 어려움, 절개공정 중에 발생하는 원하지 않는 그래핀 표면 상 결점(defects), 공정의 재현성 부족 등이 해결해야 할 과제로 남아 있었다.

2.4 도펀트를 활용한 정밀한 탄소나노튜브 절개공정

탄소나노튜브 절개반응은 크게 3단계로 나눌 수 있다. 첫번째 단계는 탄소나노튜브 최외각벽 표면에서 특정 C=C 결합이 끊어지면서 절개반응이 시작되는 단계이다(initiation stage). 두번째 단계는 절개반응이 시작된 후에는 탄소나노튜브의 종축 방향으로 C=C 결합이 연속적/순차적으로 끊어지면서 탄소나노튜브의 절개선이 양 끝단을 향해 진행하는 단계이다(propagation stage). 최종단계는 C=C 결합의 끊김반응이 멈춰 절개가 더 이상 진행되지 않는 종료단계이다(termination stage). 탄소나노튜브 절개반응을 제어하기 위해서는 위에 언급한 세가지 단계에서 각각 절개반응을 조절할 수 있어야 한다. 즉, 어디부터 절개할 것인지, 얼마나 길게 절개할 것인지, 어디까지 절개할 것인지를 제어할 수 있다면 탄소나노튜브 절개반응의 정밀한 제어가 가능하다.

도펀트를 활용한 탄소나노튜브 절개법은 정밀한 제어를 가능하게 한다.¹⁹ 질소가 도핑된 탄소나노튜브의 사용, 그리고

정밀한 전압인가와 공정시간 제어가 가능한 전기화학적 산화공정의 조합은 탄소나노튜브 절개공정의 정밀한 제어를 가능하게 하였다. 탄소나노튜브에 도핑된 질소 사이트는 탄소 사이트 대비 화학반응성이 높기 때문에, 섬세한 전기화학적 전압 인가를 통해 질소 도펀트 부분만 선택적으로 절개반응을 활성화 시켜 절개반응의 시작점을 제어할 수 있다(그림 3). 이러한 질소사이트의 선택적인 절개반응은 탄소로 이루어진 탄소나노튜브 표면의 결점 생성을 최소화할 수 있고, 따라서 타공정 대비 결점이 적은 고품질의 그래핀 나노리본 합성이 가능하다. 이는 TEM으로 관찰한 그림 3c의 탄소 벌집구조 격자를 통해 알 수 있다. 절개하고자 하는 탄소나노튜브의 길이는 전기화학공정의 시간을 제어함으로써 정밀한 제어가 가능하다.

2.5 탄소나노튜브의 절개반응 메커니즘

탄소나노튜브의 절개를 통해 그래핀 나노리본이 합성된다는 것은 탄소나노튜브가 절개될 때 주로 종축방향으로 절개된다는 것을 의미한다. 횡축방향으로 탄소나노튜브가 김밥 썰듯이 절개된다면 그래핀 나노리본이 합성되지 않고, 절개공정에 사용된 탄소나노튜브의 지름 크기를 갖는 매우 작은 반지 모양의 나노소재가 합성될 것이다. 그러나 흥미롭게도 등방성을 갖는 화학적 산화반응 기반의 절개방법(그림 2b)에서조차 절개방향은 종축방향을 따른다. 절개반응의 방향이 종축 방향을 선호하는 것은 아래와 같이 2가지 이유로 설명이 가능하다. 화학적 산화반응에 기반한 절개공정을 적용했다고 가정하면, 그림 4a와 같이 탄소나노튜브 표면에서 C=C 결합이 끊어지고 산소원자 2개가 2개의 탄소 원자와 결합을 하게 된다. 이 경우 C=C 결합이 끊어진 부분을 살펴보면 제한된 공간에 산소 원자 2개가 새롭게 추가 되면서 동일한 부피 내에 존재하는 원자 개수가 더 많아진다. 즉, 동일한 부피 내에 원자의 개수가 많아지면서 밀도가 높아지게 되고 이로 인해 붉은색으로 표시된 C=C 결합이 검정색으로 표시된 일반적인 C=C 결합보다 더 큰 장력(strain)을 받아 결합 길이(bond length)가 상대적으로 길어진다. 이는 화학반응성이 높아졌다는 것을 의미한다.^{8,20} 이러한 장력 효과는 탄소나노튜브의 튜브 구조(tubular structure)에 의해 가중된다.^{19,21} 튜브 구조는 금이 가거나 찢어지면 자발적으로 퍼지려는 기계적 특성을 갖는다. 예를 들어, A4용지를 둘둘 말아 튜브처럼 만들어 손에 쥐고

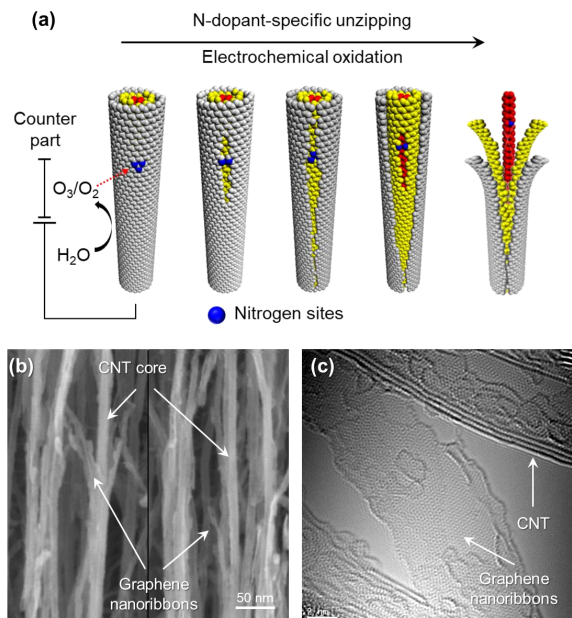


그림 3. 도펀트를 활용한 정밀한 탄소나노튜브 절개공정.¹⁹ (a) 모식도, (b,c) 절개반응 후의 SEM과 TEM 분석.

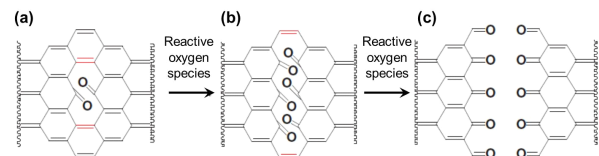


그림 4. 탄소나노튜브 절개 메커니즘.

있다가 놓으면 튜브 구조에 의해 발생한 기계적 장력에 의해 자발적으로 펴지는 것과 같이, 그래핀이 말린 형태인 탄소나노튜브 역시 절개된 부분이 발생하면 펴지려고 한다. 이 때, 절개된 부분과 절개되지 않은 부분의 연결 부위, 즉 그림 4a의 붉은색 C=C 결합은 추가적인 기계적 장력을 받게 된다. 결과적으로 붉은색 C=C 결합은 검정색 C=C 결합 대비 강한 장력을 받아 결합 길이가 늘어나고, 따라서, 붉은 색의 C=C 결합은 화학반응성이 상대적으로 높아진다. 주변에 C=C 결합을 끊을 수 있는 반응물이 있다면 붉은색으로 표시된 C=C 결합과의 화학반응을 선호하게 되고, 결과적으로 그림 4b와 같이 종축방향으로 C=C 결합을 끊는 반응이 탄소 나노튜브의 종축방향으로 양 끝단을 향해 진행된다. 그림 4b에서도 위와 같이 새롭게 추가된 산소 원자에 의한 밀도 상승과 튜브 구조에서 기인한 장력의 효과로 인해 붉은색 부분의 C=C 결합의 화학반응성이 상대적으로 높아지게 된다. 동일한 과정을 연속적으로 거치면서 탄소나노튜브 절개 반응은 종축방향을 선호하며 진행된다.

2.6 절개된 탄소나노튜브의 전기화학 응용

고효율, 고성능의 전기화학 에너지 소재의 구현을 위해서는 우수한 활성도를 갖는 전기화학적 활성점, 우수한 전기전도도, 높은 비표면적, 높은 기공도 등의 소재 특성이 요구된다. 탄소나노튜브는 그래핀이 튜브 형태로 말려있는 구조이기 때문에 그래핀과 같이 우수한 전기전도도를 갖지만 그 자체로 매우 안정하여 전기화학적 활성도가 매우 낮다. 또한, 널리 통용되고 있는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes)의 경우에는 외부에 노출되지 않는 내부벽(inner walls)들이 전기화학적으로 아무런 기능을 하지 못하는 죽은 지역(dead area)로 존재하게 된다. 탄소나노튜브의 절개공정은 이러한 죽은 지역을 외부환경에 노출 시킴으로써 활성화시킬 수 있다. 또한, 절개 공정의 정밀 제어를 통해 다중벽 탄소나노튜브의 최외각벽만을 선택적으로 절개하여 그래핀 나노리본으로 만들고, 내부벽은 그대로 남겨두어 내부는 탄소나노튜브, 외부는 그래핀 나노리본으로 구성된 하이브리드 나노소재의 합성이 가능하다(그림 5).^{22,23} 이 경우 내부의 탄소나노튜브는 전기에너지 전달을 위한 전자의

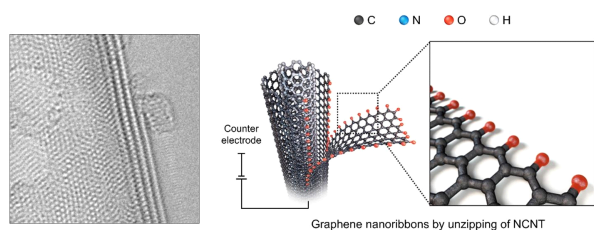


그림 5. 탄소나노튜브-그래핀 나노리본 하이브리드 나노소재.⁶

이동통로 역할을 하고, 탄소나노튜브 최외각벽의 절개로 인해 형성된 그래핀 나노리본 가장자리(edges)는 타겟 전기화학 반응을 위한 활성점 역할을 한다. 또한, 1차원 선형구조를 갖는 나노튜브-나노리본 하이브리드 소재는 거미줄같이 (web-like) 구조화가 가능하기 때문에 전해질 내 반응물의 전극표면으로의 확산을 용이하게 하여 보다 효율적인 전기 화학 시스템 구현을 도울 수도 있다.²⁴

2.6.1 절개된 탄소나노튜브에 결합된 금속촉매 연구

2.2에서 언급한 바와 같이 탄소나노튜브 절개공정은 밴드갭을 갖는 그래핀 나노리본을 대량으로 합성해서 그래핀을 반도체 소자에 사용하려는 배경을 가지고 개발되었다. 시간이 지남에 따라 절개공정을 활용한 다양한 응용분야가 소개되었으며, 특히 Cu 그룹은 탄소나노튜브를 부분적으로 절개하여(partial unzipping) 새로운 형태의 탄소나노튜브-그래핀 나노리본 하이브리드 소재를 보고하였다.²² 탄소나노튜브의 선택적, 부분적 절개공정을 하기 위해 탄소나노튜브 중량 대비 산화제의 중량을 줄여, 불충분한 양의 산화제로 절개반응을 시킨 결과 그림 6a와 같은 탄소나노튜브-그래핀 나노리본 하이브리드 나노소재가 합성되었다. 흥미로운점은 탄소나노튜브 합성 시 이용된 철 촉매가 탄소나노튜브 내부에 불순물로 존재하다가 산화조건의 탄소나노튜브 절개공정 중에 이온화되어 질소 도펀트 근처로 이동해 존재한다는 것을 실험적으로 밝혀냈다는 것이다(그림 6b). 질소가 도핑된 나노하이브리드 소재에 결합된 전이금속 촉매소재는 일반적으로 전이금속만으로 이루어진 촉매소재 대비 우수한 촉매활성도를 보였을 뿐만 아니라, ORR 촉매특성이 가장 우수하다고 알려진 Pt/C의 ORR 촉매활성도에 견줄만한 성능을 보였다. 이는 탄소나노튜브의 우수한 전기전도도와 질소가 도핑된 그래핀 나노리본의 가장자리에 철원자가 결합하여 촉매활성도를 높인 시너지 효과가 작용했기 때문이다.

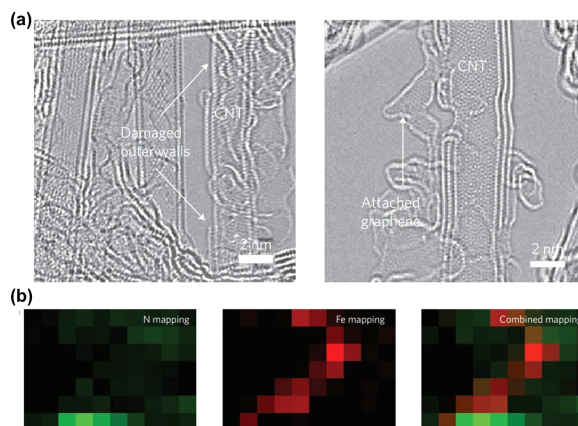


그림 6. 탄소나노튜브-그래핀 나노리본 하이브리드 소재. (a) TEM 분석, (b) Electron energy loss spectroscopy(EELS) 분석.

2.6.2 아연-공기전지의 캐소드 응용 연구

질소 도펀트를 활용한 전기화학적 탄소나노튜브 절개공정을 이용하여 탄소나노튜브와 그래핀 나노리본의 하이브리드 나노소재를 합성하면 가장자리가 카르보닐기($C=O$)로 구성된 그래핀 나노리본을 얻을 수 있다(그림 7a).¹⁹ $C=O$ 기능기가 가장자리에 연속적으로 이웃한 그래핀 나노리본을 하이드라진(N_2H_4)을 사용하여 질소도핑반응을 진행하면 가장자리에 유사 피라졸(pyrazole) 기능기가 연속적으로 배열된 독특한 구조의 그래핀 나노리본을 손쉽게 얻을 수 있다.^{6,25} 일반적으로 탄소나노소재에 질소를 도핑하면 다양한 형태의 무작위적 질소 배열을 갖는데 반해, 위와 같이 연속된 카르보닐기를 이용한 질소 도핑은 그래핀 나노리본 가장자리에 5각형 고리를 만들면서 질소 2개가 짝을 이뤄 배열되는 질소쌍 도핑(N_2 -pair doping)을 유도한다. 흥미롭게도, 질소쌍 도펀트는 산소환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)과 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)에 대하여 이중 촉매활성도를 보였다(그림 7b). 밀도범함수 이론에 근거하여 ORR과 OER 반응의 촉매활성점 모두 질소쌍 도펀트인 것으로 확인되었는데, 이는 동일한 원자활성점이 2가지 종류의 전기화학반응에 대해 촉매로 작용할 수 있다는 가능성을 확인한 전기화학촉매분야의 의미있는 연구결과이다. ORR과 OER은 금속-공기전지 충방전시 캐소드에서 일어나는 필수적인 촉매반응이므로,

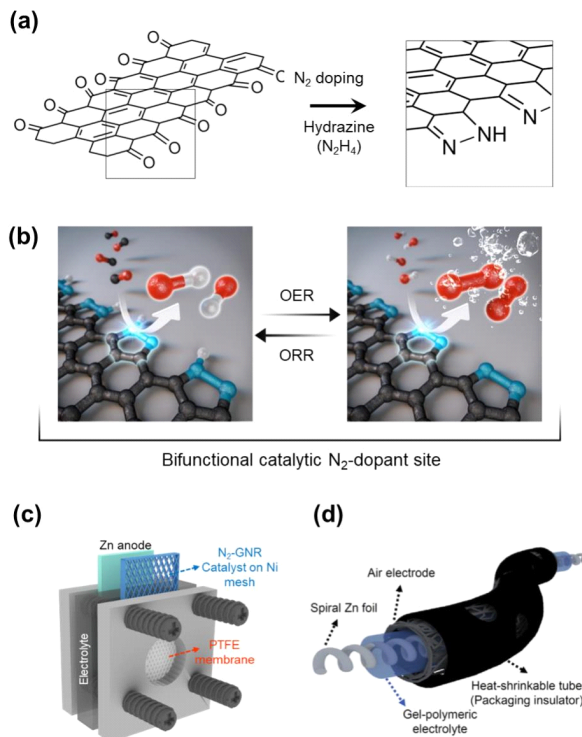


그림 7. (a) N_2 가 도핑된 그래핀 나노리본, (b) N_2 도펀트의 OER/ORR 이중촉매 특성, (c) N_2 도펀트를 가지는 그래핀 나노리본이 적용된 2전극 아연-공기전지 셀 모식도, (d) 유연한 케이블 타입 아연-공기전지 셀 모식도.

합성한 하이브리드 나노소재를 아연-공기전지의 캐소드 내 촉매소재로 적용하여 수명이 향상되고, 과전압이 감소한 2전극 아연-공기전지와 케이블 타입 플렉서블 아연-공기전지 개발이 가능했다(그림 7c,d).

3. 결론

본 특집에서는 탄소나노튜브의 절개공정의 정의와 개발 배경, 현재까지 보고된 절개공정법의 종류와 절개반응 메커니즘에 대해 전반적으로 살펴보았다. 탄소나노튜브의 정밀한 제어를 통해 합성할 수 있는 탄소나노튜브와 그래핀 나노리본으로 구성된 1차원 나노구조체 기반의 나노하이브리드 소재를 소개하였다. 이종원소 도핑과 전이금속 결합을 통해 ORR 또는 OER 등 다양한 전기화학 촉매반응이 가능함을 보임으로써 복합공정을 통해 다양한 전기화학적 기능성을 부여할 수 있다는 것을 확인하였다. 본문에서 소개한 이종원소 도핑뿐만 아니라 금속 소재, 세라믹 소재, 고분자 소재, 금속 단원자 소재(single atom-based catalysts) 등 다양한 이종소재와의 복합화를 통하여 다양한 전기화학응용을 위한 소재 설계와 합성이 가능할 것이다. 본 특집이 ORR, OER, 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER), 이산화탄소 환원반응(CO_2 reduction reaction, CO_2RR), 전기화학적 암모니아 발생 반응(nitrogen reduction reaction, NRR) 등 최근 에너지 및 환경 분야에서 그 중요성이 점점 더 커지고 있는 다양한 전기화학반응의 효율성과 경제성을 제고하기 위한 신규 촉매구조 설계 및 개발에 도움이 되길 기대한다.

참고문헌

1. E. Pomerantseva, F. Bonaccorso, X. Feng, Y. Cui, and Y. Gogotsi, *Science*, **366**, eaan8285 (2019).
2. M. Weiss, R. Ruess, J. Kasnatscheew, Y. Levartovsky, N. R. Levy, P. Minnmann, L. Stolz, T. Waldmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, and D. Aurbach, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2101126 (2021).
3. W. J. Lee, T. H. Hwang, J. O. Hwang, H. W. Kim, J. Lim, H. Y. Jeong, J. Shim, T. H. Han, J. Y. Kim, and J. W. Choi, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 621 (2014).
4. K. Feng, M. Li, W. Liu, A. G. Kashkooli, X. Xiao, M. Cai, and Z. Chen, *Small*, **14**, 1702737 (2018).
5. L. Li, D. Zhang, J. Deng, Y. Gou, J. Fang, H. Cui, Y. Zhao, and M. Cao, *Carbon*, **183**, 721 (2021).
6. J. Lim, J.-W. Jung, N.-Y. Kim, G. Y. Lee, H. J. Lee, Y. Lee, D. S. Choi, K. R. Yoon, Y.-H. Kim, and I.-D. Kim, *Energy Storage Mater.*, **32**, 517 (2020).
7. D. H. Kwon, M. S. Okyay, S.-J. Kim, J.-P. Jeon, H.-J. Noh, N. Park, J. Mahmood, and J.-B. Baek, *Nat. Commun.*, **11**, 1278 (2020).

8. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, and J. M. Tour, *Nature*, **458**, 872 (2009).
9. M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 206805 (2007).
10. Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature*, **444**, 347 (2006).
11. A. Celis, M. N. Nair, A. Taleb-Ibrahimi, E. Conrad, C. Berger, W. De Heer, and A. Tejada, *J. Phys. D*, **49**, 143001 (2016).
12. M. Terrones, *ACS Nano*, **4**, 1775 (2010).
13. A. G. Cano-Marquez, F. J. Rodriguez-Macias, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-González, F. Tristán-López, D. Ramirez-González, D. A. Cullen, D. J. Smith, M. Terrones, and Y. I. Vega-Cantú, *Nano Lett.*, **9**, 1527 (2009).
14. A. L. Elias, A. R. Botello-Méndez, D. Meneses-Rodríguez, V. Jehová González, D. Ramirez-González, L. Ci, E. Munoz-Sandoval, P. M. Ajayan, H. Terrones, and M. Terrones, *Nano Lett.*, **10**, 366 (2010).
15. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, *Nature*, **458**, 877 (2009).
16. S. Ozden, P. A. Autreto, C. S. Tiwary, S. Khaliwada, L. Machado, D. S. Galvao, R. Vajtai, E. V. Barrera, and P. M. Ajayan, *Nano Lett.*, **14**, 4131 (2014).
17. D. B. Shinde, J. Debgupta, A. Kushwaha, M. Aslam, and V. K. Pillai, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4168 (2011).
18. C. Tiwary, B. Javvaji, C. Kumar, D. Mahapatra, S. Ozden, P. Ajayan, and K. Chattopadhyay, *Carbon*, **89**, 217 (2015).
19. J. Lim, U. Narayan Maiti, N.-Y. Kim, R. Narayan, W. Jun Lee, D. Sung Choi, Y. Oh, J. Min Lee, G. Yong Lee, and S. Hun Kang, *Nat. Commun.*, **7**, 1 (2016).
20. N. L. Rangel, J. C. Sotelo, and J. M. Seminario, *J. Chem. Phys.*, **131**, 031105 (2009).
21. F. Li, E. Kan, R. Lu, C. Xiao, K. Deng, and H. Su, *Nanoscale*, **4**, 1254 (2012).
22. Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J.-C. Idrobo, S. J. Pennycook, and H. Dai, *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 394 (2012).
23. Y. C. Jeong, K. Lee, T. Kim, J. H. Kim, J. Park, Y. S. Cho, S. J. Yang, and C. R. Park, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 819 (2016).
24. J. Lim, G. Y. Lee, H. J. Lee, S. K. Cha, D. S. Choi, S. H. Koo, W. J. Lee, and S. O. Kim, *Energy Storage Mater.*, **16**, 251 (2019).
25. S. Park, Y. Hu, J. O. Hwang, E.-S. Lee, L. B. Casabianca, W. Cai, J. R. Potts, H.-W. Ha, S. Chen, and J. Oh, *Nat. Commun.*, **3**, 1 (2012).